

基礎量子化学

2012年4月～8月

7月5日 第12回

11章 分子構造

分子軌道法

11・5 異核二原子分子

多原子分子系の分子オービタル

11・6 ヒュッケル近似

担当教員:

福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻教授

前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

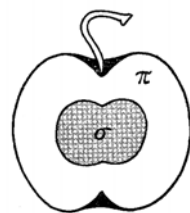
URL: http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi

教科書:

アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

10章 原子構造と原子スペクトル

11章 分子構造



1

分子軌道係数

直線型H₃⁺

		φ [1]	φ [2]	φ [3]
χ[1]	C	0.500	0.707	-0.500
χ[2]	C	0.707	0.000	0.707
χ[3]	C	0.500	-0.707	-0.500

正三角形型H₃⁺

		φ [1]	φ [2]	φ [3]
χ[1]	C	0.577	0.000	0.816
χ[2]	C	0.577	0.707	-0.408
χ[3]	C	0.577	-0.707	-0.408

結合次数

$$p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu}$$

電子密度

$$q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2$$

次に、正三角形型H₃⁺形の分子軌道係数を求めて、結合次数と電子密度を計算する。

6月29日

(1) 直線型H₃⁺の分子軌道係数ならびに、各結合の結合次数および各炭素原子の電子密度を計算せよ。

分子軌道係数

直線型H₃⁺

		φ [1]	φ [2]	φ [3]
χ[1]	C	0.500	0.707	-0.500
χ[2]	C	0.707	0.000	0.707
χ[3]	C	0.500	-0.707	-0.500

結合次数

$$p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu}$$

電子密度

$$q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2$$

SHMo2 Data Table

linear H3+

Number of Electrons = 2 Net Charge = 1

LUMO = (2) alpha + 0.000 |beta| HOMO = (1) alpha - 1.414 |beta|

Lowest Ionization Energy (Koopmans' Theorem) = 12.198 eV
Lowest Excitation Energy = 5.982 eV

Orbital Energies / Coefficients Table

Orbital energies in units of |beta| relative to alpha

Energy -->	1	2	3
# Symbol	-1.414	0.000	1.414
1 C	0.500	0.707	-0.500
2 C	0.707	0.000	0.707
3 C	0.500	-0.707	-0.500

Population Tables

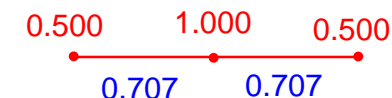
Atoms	#	Symbol	hX	Electron Pop.	Net Charge
1 C	0.00	0.500	0.500		
2 C	0.00	1.000	0.000		
3 C	0.00	0.500	0.500		

Bonds

i	j	X-Y	kXY	Bond Order
1	2	C-C	-1.000	0.707
2	3	C-C	-1.000	0.707

HMO計算出力例

直線型H₃⁺

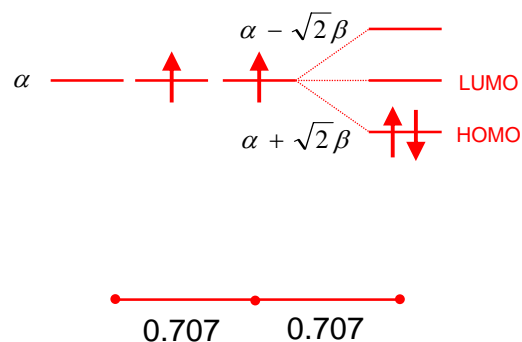


直線型H₃⁺の各結合の結合次数

		$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$
$\chi[1]$	C	0.500	0.707	-0.500
$\chi[2]$	C	0.707	0.000	0.707
$\chi[3]$	C	0.500	-0.707	-0.500

結合次数

$$p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu}$$

直線型 H₃⁺

$$p_{12} = 2c_{11}c_{21} \quad \mu=1, a=1, b=2$$

$$= 2 \times 0.500 \times 0.707$$

$$= 0.707$$

$$p_{23} = 2c_{21}c_{31} \quad \mu=1, a=2, b=3$$

$$= 2 \times 0.707 \times 0.500$$

$$= 0.707$$

0.707 0.707

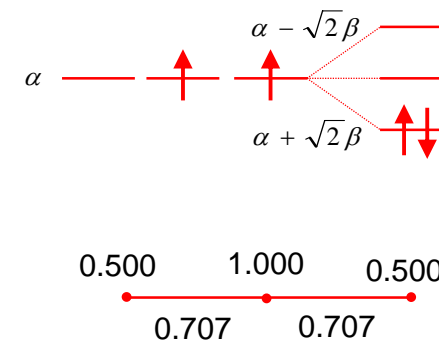
5

直線型H₃⁺の各炭素原子の電子密度

		$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$
$\chi[1]$	C	0.500	0.707	-0.500
$\chi[2]$	C	0.707	0.000	0.707
$\chi[3]$	C	0.500	-0.707	-0.500

電子密度

$$q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2$$

直線型 H₃⁺

$$q_1 = 2c_{11}^2 \quad \mu=1, a=1$$

$$= 2 \times 0.500^2$$

$$= 0.500$$

$$q_2 = 2c_{21}^2 \quad \mu=1, a=2$$

$$= 2 \times 0.707^2$$

$$= 1.000$$

$$q_3 = 2c_{31}^2 \quad \mu=1, a=3$$

$$= 2 \times 0.500^2$$

$$= 0.500$$

0.500 1.000 0.500
0.707 0.707

6

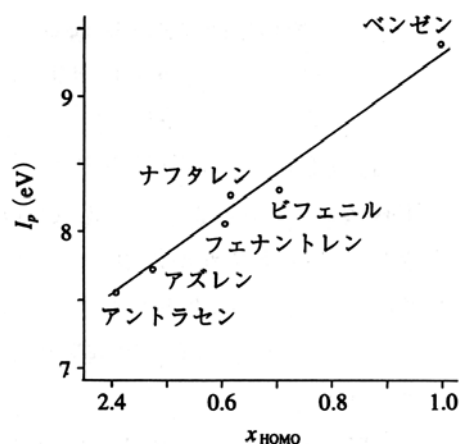


図 6.20 イオン化エネルギーと HOMO エネルギーとの関係

分子のイオン化エネルギーは電子が放出される分子軌道のエネルギーの深さで決まる。したがって、第1イオン化エネルギーは分子のHOMOエネルギーの符号を変えた値

$$I = -E_{\text{HOMO}} = -(\alpha + \chi_{\text{HOMO}} \beta)$$

となる。

ヒュッケル法ではエネルギーは α と β で表されており具体的なエネルギー値は得られないが、イオン化エネルギーの実験値とをプロットすることで、 α と β を実験から決めたことになる。

図6.20の直線の傾きと切片から、クーロン積分 $\alpha = -6.5\text{eV}$ 、共鳴積分 $\beta = -2.7\text{eV}$ が得られる。

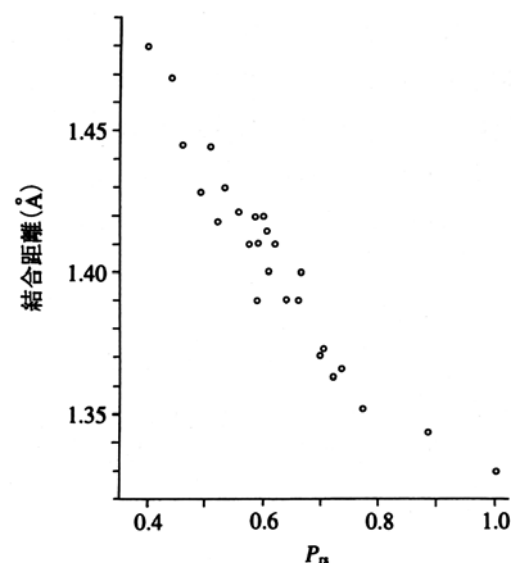


図 6.24 結合次数と結合距離

エチレン、ブタジエン、ヘキサトリエン、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレンの炭素原子間結合次数と原子間距離の関係を図6.24に示す。結合次数が増加するにつれて原子間距離が短くなっている。HMOで計算した結合次数と結合距離の間にはっきりと相関がある。

ヘテロ原子を含むπ電子系

窒素原子Nや酸素原子Oにも2pオービタルがあり、炭素原子Cとπ結合を作る。

ホルムアルデヒドH₂C=Oの分子軌道ダイアグラムを図に示す。

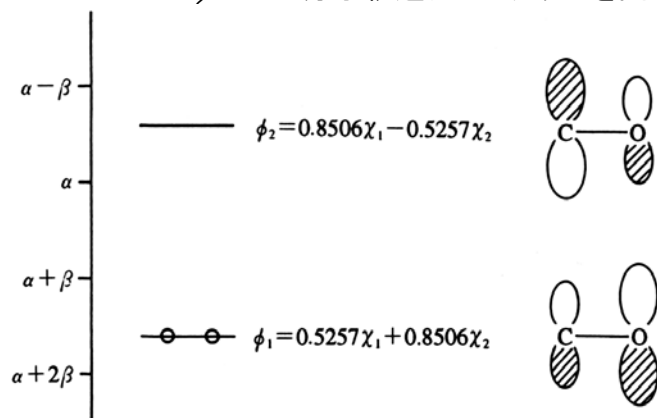


図 6.27 ホルムアルデヒドの分子軌道ダイアグラム

ヘテロ原子に対してさまざまなパラメータセットが提案されている。ストライトウィザーがまとめた値を表に示す。N原子とO原子については2種類ある。

表 6.2 ヘテロ原子のパラメータ

原子X	a_x	結合XY	b_{xy}
\dot{N}	0.5	CN	1.0
\ddot{N}	1.5	C-N	0.8
\dot{O}	1.0	C=O	1.0
\ddot{O}	2.0	C-O	0.8
F	3.0	N-O	0.7
Cl	2.0	C-F	0.7
Br	1.5	C-Cl	0.4
		C-Br	0.3

Streitwieser Jr., A.: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley & Sons, New York (1961)

ピリジンとピロールを例にとる。

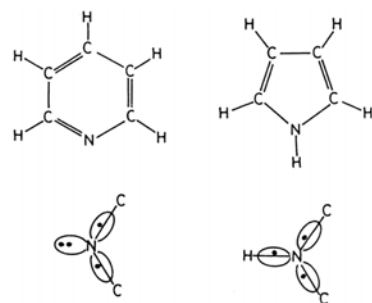


図 6.25 ピリジンとピロールのσ系への電子供給状況

ピリジンのN原子はsp²混成をしていて、2個のsp²混成軌道が隣接する炭素原子とσ結合を形成する。残りのsp²混成軌道には孤立電子対が入る。残りの1個の2p電子がπ電子系に供給される。ピリジンは6π電子系である。したがって、N⁺と表す。一方、ピロールでは2個の2p電子がπ電子系に供給される。したがって、N⁻と表す。ピロールも6π電子系である。

表 6.2 ヘテロ原子のパラメータ

原子X	a_x	結合XY	b_{xy}
\dot{N}	0.5	CN	1.0
\ddot{N}	1.5	C-N	0.8
\dot{O}	1.0	C=O	1.0
\ddot{O}	2.0	C-O	0.8
F	3.0	N-O	0.7
Cl	2.0	C-F	0.7
Br	1.5	C-Cl	0.4
		C-Br	0.3

Streitwieser Jr., A.: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley & Sons, New York (1961)

b_{X-Y} は単結合、 $b_{X=Y}$ は二重結合、 b_{XY} は共役している分子内の結合の場合の値である。

例： b_{C-N} はピロール、 b_{CN} はピリジンの場合に用いる。

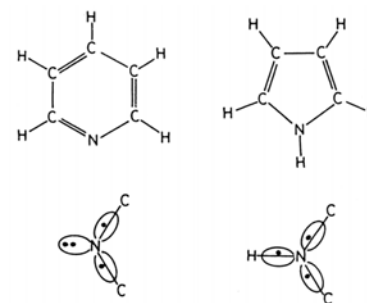


図 6.25 ピリジンとピロールのσ系への電子供給状況

表 6.2 ヘテロ原子のパラメータ

原子X	a_x	結合XY	b_{xy}
\dot{N}	0.5	CN	1.0
\ddot{N}	1.5	C-N	0.8
\dot{O}	1.0	C=O	1.0
\ddot{O}	2.0	C-O	0.8
F	3.0	N-O	0.7
Cl	2.0	C-F	0.7
Br	1.5	C-Cl	0.4
		C-Br	0.3

Streitwieser Jr., A.: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley & Sons, New York (1961)

7月5日 学生番号, 氏名

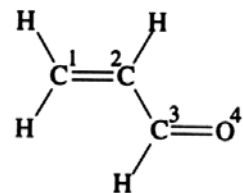
問題. アクリルアルデヒドのヒュッケル分子軌道について次の問に答えよ.

(1) 永年方程式を書け. ただし, 原子には図のように番号を付け, 酸素原子に対するパラメータは $\alpha_O = \alpha + \beta$, $\beta_{CO} = \beta$ とする.

(2) アクリルアルデヒドの分子軌道ダイヤグラムを描け.

(3) 4個の分子軌道 ϕ とその軌道エネルギー E は次の通りである. 各原子の電子密度と各結合の結合次数を求めよ.

		$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$	$\phi[4]$
$\chi[1]$	C	0.228	0.577	0.657	0.429
$\chi[2]$	C	0.429	0.577	-0.228	-0.657
$\chi[3]$	C	0.577	0.000	-0.577	0.577
$\chi[3]$	O	0.657	-0.577	0.429	-0.228
$E(\alpha + b\beta)$		1.879	1.000	-0.347	-1.532



アクリルアルデヒド

(4) 共役による安定化エネルギーを計算して, エチレン, ホルムアルデヒドの結果と比較して議論せよ.